

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 926 168 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.06.1999 Patentblatt 1999/26

(51) Int. Cl.⁶: C08F 210/02, C10L 1/18

(21) Anmeldenummer: 98123796.9

(22) Anmeldetag: 15.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 24.12.1997 DE 19757830

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Krull, Matthias Dr.
46147 Oberhausen (DE)
- Kupetz, Markus
46539 Dinslaken (DE)
- Wildfang, Raimund
46147 Oberhausen (DE)

(54) **Hydroxylgruppenhaltige Ethylencopolymere und Brennstofföle mit verbesserter Schmierwirkung**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Copolymere aus Ethylen und wenigstens einem weiteren olefinisch ungesättigten Comonomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend Mitteldestillate mit maximal 0,5 Gew.-% Schwefel und mindestens ein Copolymerisat aus Ethylen und wenigstens einem weiteren olefinisch ungesättigten Comonomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

EP 0 926 168 A1

ster, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.

[0017] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



5 worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Glycerinmonoacrylat.

10 [0018] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



15 worin R^4 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Alkylvinylether umfassen 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether und Cyclohexandimethanolmonovinylether.

[0019] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte Hydroxykohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-buten-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-buten-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Kohlenstoffketten der Alkene durch Sauerstoffatome unterbrochen sein.

25 [0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mineralölen und Mineralöldestillaten, indem man den Ölen die hierin näher bezeichneten hydroxylgruppenhaltigen Copolymere zusetzt.

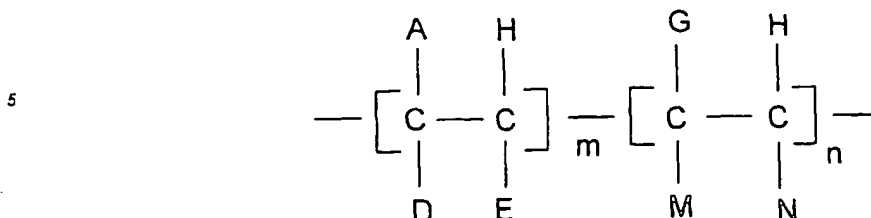
[0021] Der molare Anteil an hydroxyfunktionalisierten Comonomeren am Copolymeren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 %, insbesondere 1 bis 12 %. Die OH-Zahl der Copolymeren beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 800, insbesondere zwischen 5 und 500 und speziell zwischen 10 und 300 mg KOH/g Polymer.

30 [0022] Die Schmelzviskositäten der erfindungsgemäßen Copolymere bei 140°C liegen vorzugsweise unterhalb 10.000 mPas, insbesondere zwischen 10 und 1000 mPas und speziell zwischen 15 und 500 mPas.

[0023] Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten neben Ethylen mindestens ein Comonomeres mit Hydroxylgruppen. Sie können noch weitere, beispielsweise ein, zwei oder drei weitere olefinisch ungesättigte Comonomere enthalten. Solche olefinisch ungesättigten Comonomere sind beispielsweise Vinylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, 35 Acrylester, Methacrylester, Vinylether oder Olefine. Besonders bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester von Neocarbonsäuren mit 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Acryl- und Methacrylester sind solche mit Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugte Olefine sind solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, speziell Propen, Isobutylen, Diisobutylen, Norbornen, 4-Methylpenten-1 und Hexen. Besonders bevorzugt sind 40 Terpolymere aus Ethylen, einem hydroxyfunktionalisierten Comonomer und entweder Vinylacetat oder einem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen. Enthalten die Copolymeren ein weiteres Comonomer, so beträgt dessen molarer Anteil vorzugsweise bis zu 15 %, insbesondere bis zu 12 %.

[0024] Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seiten 169 bis 178). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in 45 Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Comonomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, 50 Bis(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, eingesetzt.

[0025] Die gewünschte Schmelzviskosität der Copolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von 55 Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten



beschrieben werden. Darin bedeuten

- 15 A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
 D H, CH₃, A oder R";
 E H oder A;
 G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
 M H, COOR', OCOR', OR" oder COOH;
 20 N H, R", COOR', OCOR', COOH oder einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-50 Kohlenstoffatomen;
 R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
 m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
 n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

25 [0035] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäß hergestellten Terpolymerisate mit Kamm-
 polymeren beträgt 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

30 [0036] Zur Optimierung der Schmierwirkung können die erfindungsgemäßen Copolymeren in Mischung mit weiteren
 Lubricity-Additiven eingesetzt werden. Als Lubricity-Additive haben sich vorzugsweise öllösliche Amphiphile, wie z.B.
 Fettalkohole, Fettsäuren und Dimerfettsäuren sowie deren Ester und Partialester mit Glykolen (gemäß DE-A-15 94
 417), Polyolen wie Glycerin (gemäß EP-A-0 680 506, EP-A-0 739 970) oder Hydroxyaminen (gemäß EP-A-0 764 198)

bewährt.

35 [0037] Die erfindungsgemäßen Additive sind geeignet, die Schmier- und Kaltfließigenschaften von tierischen,
 pflanzlichen oder mineralischen Ölen sowie von alkanolhaltigen Kraftstoffen zu verbessern. Darüber hinaus verzögern
 bzw. verhindern sie eine Sedimentation ausgefallener Paraffinkristalle. Sie sind für die Verwendung in Mitteldestillaten
 besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von
 Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und
 Heizöl. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Copolymere in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 0,5
 40 Gew.-% Schwefel und weniger, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50
 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raf-
 fination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthal-
 ten, die ihnen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Die erfindungsgemäßen Copolymere werden weiterhin
 vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95 %-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C
 und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen.

45 [0038] Die Polymerisate können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit ande-
 ren Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Detergenz-Addi-
 tive, Cetanzahlverbesserer, Schlamminhibitoren, Dehazern und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

[0039] Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate als Kaltfließverbesserer wird durch die nachfolgenden
 Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellvorschrift 1:

55 [0040] Die Herstellung der Polymeren 1 bis 13 erfolgte wie folgt:
 Ethylen und die Comonomeren werden unter Zusatz von Propionaldehyd als Molekulargewichtsregler (Moderator), in
 einem Hochdruckautoklaven polymerisiert. Hierzu wird das Monomergemisch, dem als Initiator Bis(2-ethylhexyl)-
 peroxidicarbonat gelöst in Testbenzin (5 Gew.-%ige Lösung) zugesetzt worden ist, unter Reaktionsdruck von 150 MPa

Tabelle 1b (fortgesetzt)

Herstellung von Terpolymeren gemäß Herstellvorschrift 1						
Polymer Nr.	Einsatz (Gew.-%)			Initiator (Gew.-ppm bez. auf Ethylen)	Moderator (Gew.-% bez. auf Monomere)	Ausbeute [Gew.-%]
	C ₂ H ₄	Comonomer	Termonomer			
17	66,2	2,8 % HEMA	31 % VA	520	4,8	22
HEMA = Hydroxyethylmethacrylat VA = Vinylacetat						

Herstellvorschrift 2:

[0042] Hydroxyfunktionelles Comonomer, Moderator, Initiatorlösung (Di-tert.-Butylperoxid in isoparaffinischem Löse-
mittel) und gegebenenfalls Vinylester werden in einem auf 150°C erwärmten Autoklaven vorgelegt. Anschließend wird
Ethylen bis zu einem Druck von 160 MPa aufgedrückt. Sobald der Druck auf 140 MPa abfällt, wird erneut Ethylen auf-
gedrückt. Dieser Vorgang wird sechsmal wiederholt. Nach insgesamt 120 min Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt
aus dem Reaktor ausgetragen.

Tabelle 2

Herstellung von Terpolymerisaten gemäß Herstellvorschrift 2					
Polymer	Einsatz		Initiator [g]	Moderator	Ausbeute [g]
	Comonomer 1	Comonomer 2			
A	70 g GMA	120 g VA	0,5	30 g	260
B	110 g AOPD	-	6	20 g	214
C	155 g DMVC	120 g VA	0,75	15 g	240
DMVC = Dimethylvinylcarbinol GMA = Glycerinmonoacrylat AOPD = Allyloxypropandiol					

Charakterisierung der Polymerisate

[0043] Der Vinylacetatgehalt wird durch Pyrolyse des Polymerisats bestimmt. Hierzu werden 100 mg des Polymeri-
sats mit 200 mg reinem Polyethylen in einem Pyrolysekolben 5 Minuten bei 450°C in einem geschlossenen System
unter Vakuum thermisch gespalten und die Spaltgase in einem 250 ml-Rundkolben aufgefangen. Das Spaltprodukt
Essigsäure wird mit einer NaJ/KJO₃-Lösung umgesetzt und mit Na₂S₂O₃-Lösung das freiwerdende Jod titriert.

[0044] Die Bestimmung der hydroxyfunktionellen Comonomere erfolgt durch Bestimmung der OH-Zahl durch Umset-
zung des Polymers mit überschüssigem Acetanhydrid und anschließender Titration der gebildeten Essigsäure mit
KOH.

[0045] Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219 (B) mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20)
mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140°C.

Tabelle 3

Charakterisierung der Terpolymersate			
Beispiel Nr.	Vinylester	V ₁₄₀ (mPas)	OH-Zahl
1	-	138	145
2	14 % VA	133	113

EP 0 926 168 A1

Spikes, Wear, Vol. 111, No. 2, p. 217, 1986. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient und Wear Scar angegeben. Ein niedriger Reibungskoeffizient und ein niedriger Wear Scar zeigen eine gute Schmierwirkung. Als Vergleich wird ein handelsüblicher Fließverbesserer auf Basis eines Copolymerisats aus Ethylen und 30 Gew.-% Vinylacetat und einer Schmelzviskosität V_{140} von 105 mPas eingesetzt.

Tabelle 5

Wear Scar in Testöl 1				
Beispiel	Additiv	Reibung	Av. Film [%]	Wear Scar [μm]
1	-	0,62	19	620
2	500 ppm Polymer 1	0,14	96	233
3	250 ppm Polymer 1	0,25	47	470
4	500 ppm Polymer 2	0,13	96	228
5	500 ppm Polymer 3	0,13	93	260
6	500 ppm Polymer 4	0,12	96	240
7	250 ppm Polymer 4	0,18	75	343
8	250 ppm Polymer 5	0,17	78	333
9	250 ppm Polymer 6	0,17	83	308
10	250 ppm Polymer 7	0,18	82	325
11	250 ppm Polymer 9	0,16	88	258
12	250 ppm Polymer 10	0,17	90	278
13	250 ppm Polymer 11	0,18	89	263
14	250 ppm Polymer 12	0,18	74	408
14	250 ppm Polymer 12	0,18	74	408
15	250 ppm Polymer 13	0,16	84	275
16	125 ppm Polymer 14	0,21	81	380
17	250 ppm Polymer 15	0,17	92	260
18	250 ppm Polymer 16	0,19	87	298
19	200 ppm Polymer 17	0,15	91	268
20	125 ppm Polymer 17	0,18	84	355
21	250 ppm Polymer A	0,18	86	315
22	500 ppm Polymer B	0,09	87	298
23	250 ppm Polymer C	0,37	84	300
24	500 ppm EVA-Copolymer (Vergleich)	0,31	9	619

Tabelle 6

CFPP-Wirksamkeit in Testöl 1		
Additiv	100 ppm	200 ppm
Polymer 13	- 39	- 39

nylester darstellt.

3. Copolymerisat nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinisch ungesättigte Comonomer der Formel 2 entspricht



worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl bedeutet und insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Glycerinmonoacrylat darstellt.

4. Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinisch ungesättigte Comonomer der Formel 3 entspricht



worin R^4 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl bedeutet und insbesondere 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether oder Cyclohexandimethanolmonovinylether darstellt.

5. Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinisch ungesättigte Comonomer ein Hydroxyalken mit 3 bis 30, insbesondere 4 bis 16, besonders bevorzugt 5 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, wobei speziell Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-buten-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-buten-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol Verwendung finden.

6. Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des hydroxyfunktionalisierten Comonomeren am Copolymeren 0,5 bis 15 %, insbesondere 1 bis 12 % beträgt.

7. Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der OH-Gruppen pro Molekül zwischen 1 und 800 liegt.

8. Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzviskositäten der Copolymere unterhalb 10.000 mPas und vorzugsweise 10 bis 1.000 mPas betragen.

9. Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere neben Ethylen und hydroxyfunktionalisierten Comonomeren ein, zwei oder drei weitere Comonomere umfassen, die aus der Gruppe bestehend aus Vinylestern, Acrylsäure, Acrylester, Vinylether und/oder Alkenen ausgewählt sind.

10. Brennstofföle, enthaltend Mitteldestillate mit maximal 0,5 Gew.-% Schwefel und ein Copolymerisat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verfahren zur Herstellung von Mineralölen und Mineralöldestillaten mit verbesserter Schmierwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ölen ein Copolymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zusetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein Copolymer enthaltend Struktureinheiten des Ethylens und des Vinylalkohols ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer neben Struktureinheiten des Ethylens solche enthält, die sich von oxalkylierten Carbonsäuren ableiten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 3796

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 216 210 A (WACKER CHEMIE GMBH) 1. April 1987 * Ansprüche 1,4 * * Seite 4, Absatz 6 - Seite 5, Absatz 1 * * Beispiele A,1,2 * ---	1,3,8,9	
X	EP 0 108 240 A (BASF AG) 16. Mai 1984 * Seite 5; Beispiel 3; Tabelle 1 * ---	1,5,6,9	
X	WO 97 42236 A (DSM NV ; PIETERS PAULUS JOHANNES JACOBUS (NL); TOL MAURITS FREDERIK) 13. November 1997 * Seite 28; Beispiel ID * * Seite 31; Vergleichsbeispiel 1 * * Ansprüche 1,17-19 * ---	1,5,6,9	
X	EP 0 220 611 A (BASF AG) 6. Mai 1987 * Beispiele 9-12 * ---	1,11,13	
X	US 5 548 019 A (MIYAZAKI NOBUYUKI ET AL) 20. August 1996 * Spalte 10, Zeile 15 - Zeile 40 * ---	1,4	
X	US 3 494 897 A (REDING FREDERICK P ET AL) 10. Februar 1970 * Spalte 14; Beispiel 6 * ---	1,5	
P,X	EP 0 866 079 A (AUSIMONT SPA) 23. September 1998 * Beispiel 9; Tabelle 1 (Polymer H) * * Ansprüche 1-5 * ---	1,4,6	
P,X	DE 196 24 861 A (BASF AG) 2. Januar 1998 * Seite 6; Beispiele 9,10; Tabelle 1 * * Ansprüche 1,8 * -----	1,9,11, 13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. April 1999	Prüfer GAMB, V
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 3796

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19624861 A	02-01-1998	WO 9749666 A	31-12-1997

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82